

264-DIG 170

日本分類

日本国特許庁

特許出願公告

RECORDED

25 N 18

26 D 41

特許公報

公告 昭和45年(1970)2月3日

昭45-3233

発明の数 1

(全3頁)

JAPAN
GROUP
CLASS142
260

EBW

10448R, A22, NICARB.22-07-65.
JA65-043890, R07.
NIPPON CARBIDE INDUSTRIES CO. LTD.Anonymous. (anon-----).
(03-02-70).Production of foamed melamine products in the absence
of blowing agent. J1-.

Process for producing foamed melamine products comprises 1) spray-drying a resin solution which is prepared by reacting melamine or a melamine-urea mixture (less than 0.5 mols of urea per mol. of melamine) with formaldehyde in the amount of 1.7-3.0 times based on the whole moles of melamine or melamine-urea mixture till a degree of condensation becomes that having 30-95°C clouding point, and 2) hardening with foaming the resulting powdery resin by heating at 105-160°C in the absence of a blowing agent.

The foaming can be carried out on or between plates, paper and glass etc. with adhering, whereby light structural products and soundproofing or heat-insulating matters can be produced. Also the foaming can be carried out with added inorganic bulking agents such as perlite, glass fibers, metal powders, asbestos and the like, or organic bulking agent such as α -cellulose, waste

A5-B2, A11-A2, A11-B6, A12-S3 (NICA)

4

oulp, sawdust, chaff, natural fibers and synthetic fibers. In an example, a powdery resin having 60°C of the clouding point was produced by spray drying a resin solution prepared by reacting melamine with formaldehyde in a molar ratio of 1.0 : 2.0 till the clouding point became 58°C. This resin was scattered on a container in the amount of 10m/m of thickness without adding a blowing agent and a hardening agent, and was heated at 120°C for 4 hours in a dryer. The resulting white foamed product had 0.04-0.05g/cm³ density. (10448R).

本発明は発泡剤を配合することなしに、メラミン系多泡体を製造する方法に関し、とくに、メラミン或はメラミン-尿素混合物(但し、この際メラミン1モルに対し尿素は0.5モル以下とする)と該メラミン或はメラミン-尿素混合物の合計モル数に対し1.7~3.0倍モルのホルムアルデヒドを、その縮合度が白濁点30~95℃となるまで反応させて得られた樹脂液を噴霧乾燥し、得られる粉末状樹脂に発泡剤を配合することなしに、105~160℃で加熱して発泡硬化せしめることを特徴とするメラミン系多泡体の製法に関する。

従来、熱硬化性樹脂多泡体としては、尿素樹脂フォーム、フェノール系樹脂フォーム等が代表的である。これらはいずれも液状樹脂又は固体樹脂に発泡剤を加えて製造されている。斯る従来の方法は、現場施工性、保温性、吸音性等優れた特徴を有するものの、何れも発泡剤、さらに硬化剤を配合する必要があり、発泡剤の選択が難しく、且つ硬化剤の酸性のための発泡時に金属の腐食の問題を生じ、更に亦樹脂液の保存等にも問題があり、また特殊な攪拌を必要とする難点があつた。

発明者等はメラミン又はメラミン-尿素混合物とホルムアルデヒドの初期縮合物の特性を調べている中に、粉末状特定反応モル比範囲及び縮合度範囲の初期混合物は単に常圧にて105~160

法を提供するにある。

本発明方法で用いる粉末状樹脂はメラミン或はメラミン-尿素混合物(但し、この際メラミン1モルに対し尿素は0:5モル以下とする)と該メラミン或はメラミン-尿素混合物の合計モル数に対し1.7~3.0倍モルのホルムアルデヒドを、その縮合度が白濁点30~95℃好ましくは50~80℃となるまで反応させて得られた樹脂液を噴霧乾燥して得られる粉末状樹脂である。

ここに白濁点というのは、当業界で周知の縮合度を示す尺度である〔小枝幾久雄：工化誌60, 1567(57)〕。

噴霧乾燥によつて、上記樹脂液を実質的にその縮合度を維持したまま固体粉末状とすることができ、得られた粉末状のメラミン系樹脂粉末は吸湿性ではあるが、取扱いが容易であり、化学的にも比較的安定である。

本発明に於いてメラミン或はメラミン-尿素混合物の合計モル数に対し混合ホルマリンが1.7モル未満では硬化が充分に進まないため機械的強度が悪く、又3.0モルを超えると硬化が進み過ぎて、得られる多泡体がもろくなるので適当ではない。

又、メラミン-尿素混合物を用いる場合、メラミン1モルに対し、尿素を0.5モルを超えて過剰

BEST AVAILABLE COPY

④メラミン系多泡体の製法

①特 願 昭40-43890
 ②出 願 昭40(1965)7月22日
 ③発 明 者 板井幸男
 魚津市馬出町60
 谷口忠明
 魚津市上村木678
 ④出 願 人 日本カーバイド工業株式会社
 東京都千代田区丸の内3の2
 代 表 者 渡辺正雄
 代 理 人 弁理士 小田島平吉 外1名

発明の詳細な説明

本発明は発泡剤を配合することなしに、メラミン系多泡体を製造する方法に関し、とくにメラミン或はメラミン-尿素混合物(但し、この際メラミン1モルに対し尿素は0.5モル以下とする)と該メラミン或はメラミン-尿素混合物の合計モル数に対し1.7~3.0倍モルのホルムアルデヒドを、その縮合度が白濁点30~95℃となるまで反応させて得られた樹脂液を噴霧乾燥し、得られる粉末状樹脂に発泡剤を配合することなしに、105~160℃で加熱して発泡硬化せしめることを特徴とするメラミン系多泡体の製法に関する。

従来、熱硬化性樹脂多泡体としては、尿素樹脂フォーム、フェノール系樹脂フォーム等が代表的である。これらはいずれも液状樹脂又は固体樹脂に発泡剤を加えて製造されている。斯る従来の方法は、現場施工性、保温性、吸音性等優れた特徴を有するものの、何れも発泡剤、さらに硬化剤を配合する必要があり、発泡剤の選択が難しく、且つ硬化剤の酸性のための発泡時に金属の腐食の問題を生じ、更に亦樹脂液の保存等にも問題があり、また特殊な操作を必要とする難点があつた。

発明者等はメラミン又はメラミン-尿素混合物とホルムアルデヒドの初期縮合物の特性を調べている中に、粉末状特定反応モル比範囲及び縮合度範囲の初期混合物は単に常圧にて105~160

℃に加熱するのみで、何等発泡剤を加えることなく、必要によつては硬化剤を加えて白色のフォームを形成する事を見出した。之はメラミン系樹脂のみならず、従来熱硬化性樹脂に於いて未だ知られざる事実である。

発明者等はメラミン・ホルムアルデヒド樹脂或はメラミン-尿素・ホルムアルデヒド樹脂について更にその特性を研究した結果噴霧乾燥によつて得られた特定の初期縮合物のみに、この特性を有する事を知つた。

従つて、本発明の目的は、メラミン或はメラミン-尿素とホルムアルデヒドとの特定の初期縮合物の噴霧乾燥物を用いて、発泡剤を必要とすることなしに優れた熱硬化性樹脂多泡体を製造する方法を提供するにある。

本発明方法で用いる粉末状樹脂はメラミン或はメラミン-尿素混合物(但し、この際メラミン1モルに対し尿素は0.5モル以下とする)と該メラミン或はメラミン-尿素混合物の合計モル数に対し1.7~3.0倍モルのホルムアルデヒドを、その縮合度が白濁点30~95℃好ましくは50~80℃となるまで反応させて得られた樹脂液を噴霧乾燥して得られる粉末状樹脂である。

ここに白濁点というのは、当業界で周知の縮合度を示す尺度である〔小枝幾久雄：工化誌60, 1567(57)〕。

噴霧乾燥によつて、上記樹脂液を実質的にその縮合度を維持したまま固体粉末状とすることができ、得られた粉末状のメラミン系樹脂粉末は吸湿性ではあるが、取扱いが容易であり、化学的にも比較的安定である。

本発明に於いてメラミン或はメラミン-尿素混合物の合計モル数に対し混合ホルマリンが1.7モル未満では硬化が充分に進まないため機械的強度が悪く、又3.0モルを超えると硬化が進み過ぎて、得られる多泡体がもろくなるので適当ではない。

又、メラミン-尿素混合物を用いる場合、メラミン1モルに対し、尿素を0.5モルを超えて過剰

に用いると、もはや発泡剤なしには発泡体を形成せしめることができなくなる。

また、白濁点が30未満の樹脂液を用いた場合には、得られた多泡体の均質性が乏しく、また強度も著しく悪くなる。さらに、白濁点95℃を5 超えるものは発泡性が著しく低下し、多泡体としての実用性を失うに至る。

本発明方法に於いては、既に述べたような特定の樹脂液を噴霧乾燥した粉末状樹脂に発泡剤を加えることなしに加熱発泡させる。発泡は適当な形10 状の発泡用容器に粉末状樹脂を収容し加熱して行わせることができる。この際、105〜160℃の温度を採用するが、実質的に硬化する温度及び時間の適当な組み合わせを採用できる。

加熱発泡硬化に際しては、均一に加熱出来る装15 置ならば如何なる装置でも良く、熱風循環式加熱機が簡易でよい。加熱時間は例えば熱風循環式加熱機では20分から6時間の範囲が最適である。得られたフォームは樹脂の縮合度加熱温度、時間によつて異なるが見掛け密度が0.02〜0.10 20 g/cm³のものが得られる。加熱温度105℃未満とくに100℃以下では、いたずらに加熱時間が長くなるのみでなく、発泡性が悪く、酸化も不充分となる傾向が大きく、また160℃を超えとくに165℃以上の場合には樹脂の脱ホルマリン化が25 起きて、気泡が不均一となる傾向を生じ、好ましくない。

本発明方法に於いては、発泡剤の不存在下に加熱発泡硬化が行われるが、この際、若し望むならば硬化触媒を用いてもよい。勿論、用いる必要は30 ない。

硬化触媒は通常のアミノ系樹脂に使用されるものは何れも使用できるが、無水フタル酸、安息香酸、蔞酸等の固形酸等を加熱処理時間、フォームの見掛け比重、メラミンと尿素の共縮合の程度、35 樹脂の白濁点等によつて適宜加える事も出来る。然し、硬化触媒を加えなくても105〜160℃で熱風循環式加熱機にて20分から6時間の間を適宜選ぶ事によつて耐熱性の良いフォームを得ることが出来る。

更に本発明方法に於いて、前記白濁点及び加熱発泡温度の適当な選択によつて樹脂を適度な溶融状態にして発泡させることができるため、この選40 択によつて、板材、紙、硝子等に発泡させつつ接着せしめることができる。例えば、ペーパーハネ

カム中で発泡させて、発泡させつつペーパーハネと接着させ、容易に断熱性に富む軽量構造材を製造することもできる。又、構造物等には喜んで発泡接着させ防音、断熱材等とすることもできる。

得られる多泡体は白色多泡体であるが、適当な着色剤を加熱発泡工程前の適当な工程で配合して任意の着色多泡体を得ることもできる。更に亦、発泡工程前に例えばバーライト、カーブックス、グラスファイバー、金属微粉、石棉等の適当な耐45 熱材、増量材、補強材の如き無機充填材或はアセセルローズ、パルプ屑、モミガラ、オガラ屑、木粉、各種天然、再生、合成繊維類等の有機充填材を配合発泡せしめることもできる。配合に際しては、粉末状樹脂の個々の粉末粒子を粉砕しないように配合することが望まれる。過度に粉末粒子を粉砕すると発泡性が低下するおそれがある。

以下実施例により詳細に説明する。

実施例 1

メラミンとホルムアルデヒドをモル比で1.0 : 2.0で反応させ白濁点が5.8℃の時反応を停止し、この樹脂液を噴霧乾燥し、白濁点60℃の粉末樹脂を得る。これを発泡剤、硬化剤を加えずに角型5 容器中に10m/mの厚みに散布し、熱風循環式乾燥機中で120℃で4時間加熱し、密度が0.04〜0.05 g/cm³の白色フォームを得た。

実施例 2

実施例1と同一方法で製造した白濁点60℃の粉末樹脂を、片面に予め接着剤で厚紙を接着したセルサイズが20m/m、高さが30m/mのペーパーハネカムに、約2m/mの厚みに散布し、これを熱風循環式乾燥機中で150℃〜30分加熱し、フォーム部の密度が0.02〜0.03 g/cm³のフォーム充填のペーパーハネカム軽量体を得た。

実施例 3

メラミンとユリアのモル比を1 : 0.5とし、メラミンとユリアの総量に対してホルムアルデヒド2.5モルで反応させ白濁点が60℃の時に反応を停止し、この樹脂液を噴霧乾燥し、得られた粉末状樹脂に安息香酸を0.2%加え攪拌式混合機に40 混合し、これを角型容器中に10m/mの厚みに散布し、熱風乾燥機中で140℃〜90分加熱し、0.03〜0.04 g/cm³の密度の白色のフォームを得た。このフォームを10cm角の大きさに切断し、実用の際より可成り高い温度、即ち120℃で5時間加熱するも何等容積変化を示さなかつ

た。

比較例 1

熱風循環式乾燥機中で95℃で6時間加熱する以外は実施例1と同じ粉末樹脂を用い、同じ操作を行つた。得られた白色フォームは密度約0.315 g/cm³で発泡不全で不均一な発泡構造をしていた。

比較例 2

熱風循環式乾燥機中での発泡温度を170℃とし20分、加熱する以外は実施例1と同じ粉末樹脂を用い、同じ操作を行つた。得られた白色フォームは密度約0.01 g/cm³で気泡サイズ及びその分布が著しく不均一で且つ非常にもろいものであつた。

比較例 3

メラミンとホルムアルデヒドをモル比で1.0:2.0で反応させ白濁点が26℃の時反応を停止し、この樹脂液を噴霧乾燥し、白濁点28℃の粉末樹脂を得る。これを発泡剤、硬化剤を加えずに角型容器中に10 m/mの厚みに散布し、熱風循環式乾燥機中で120℃で4時間加熱したところ、密度が0.08~0.09 g/cm³であつたが、著しく不均一な発泡状態を呈し、しかも非常にもろいものであつた。

比較例 4

メラミンとホルムアルデヒドをモル比で1.0:2.0で反応させ白濁点が95℃の時反応を停止し、この樹脂液を噴霧乾燥し、白濁点98℃の粉末樹脂を得る。これを発泡剤、硬化剤を加えずに角型容器中に10 m/mの厚みに散布し、熱風循環式乾燥機中で120℃で4時間加熱したところ実用

性のある多泡体を形成しなかつた。

比較例 5

メラミンとホルムアルデヒドをモル比で1:3.5で反応させ白濁点が58℃の時反応を停止し、この樹脂液を噴霧乾燥し、白濁点60℃の粉末樹脂を得る。これを発泡剤、硬化剤を加えずに角型容器中に10 m/mの厚みに散布し、熱風循環式乾燥機中で120℃で4時間加熱したところ、密度が0.1~0.12 g/cm³の白色フォームを得たが、非常にもろいものであつた。

比較例 6

メラミンとホルムアルデヒドをモル比で、1.0:2.0で反応させ白濁点が58℃の時反応を停止し、この樹脂液を減圧乾燥した後、ボールミルで粉碎し粉末樹脂を得る。これを発泡剤、硬化剤を加えずに角型容器中に10 m/mの厚みに散布し、熱風循環式乾燥機中で120℃で4時間加熱したが、実用性のある多泡体を形成しなかつた。

特許請求の範囲

1. メラミン或はメラミン-尿素混合物(但し、この際メラミン1モルに対し尿素は0.5モル以下とする)と該メラミン或はメラミン-尿素混合物の合計モル数に対し1.7~3.0倍モルのホルムアルデヒドを、その縮合度が白濁点30~95℃となるまで反応させて得られた樹脂液を噴霧乾燥し、得られる粉末状樹脂に発泡剤を配合することなしに、105~160℃で加熱して発泡硬化せしめることを特徴とするメラミン系多泡体の製法。

BEST AVAILABLE COPY